

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 64-054351

(43)Date of publication of application : 01.03.1989

(51)Int.Cl.

G01N 30/78

G01N 30/86

(21)Application number : 62-211584

(71)Applicant : SHIMADZU CORP

(22)Date of filing : 26.08.1987

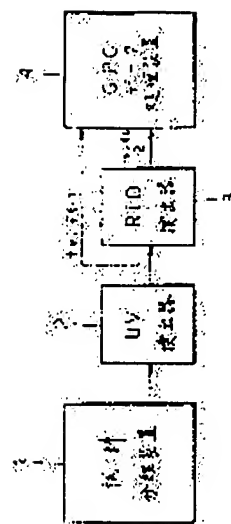
(72)Inventor : NAKAMURA MITSUAKI

(54) DATA PROCESSOR FOR CHROMATOGRAPH

(57)Abstract:

PURPOSE: To automate correction by calculating the time lags between the channel data from a UV detector and the respective corresponding peaks of the channel data passed through the UV detector and RID detector and determining an average lag time as a correction value.

CONSTITUTION: The sample data arranged on the time base from a high mol.wt. toward a low mol.wt. is inputted from a sample separator 1 to the UV detector 2 and the detector 2 and the RID detector 3 are connected in series. The outputs of the detector 2 and the detector 3 are respectively taken as the channel 1 and the channel 2 to a GPC data processor 4. The time lag of the output of the channel 2 with respect to the channel 1 is calculated for each of the peaks of both the channels and the average time lag is determined as the correction value in the processor 4. The processing for the correction is, therefore, automatically executed by the program of the processor and is liberated from a manual operation.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭64-54351

⑬ Int.Cl.

G 01 N 30/78
30/86

識別記号

庁内整理番号

7621-2G
G-7621-2G

⑭ 公開 昭和64年(1989)3月1日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 クロマトグラフ用データ処理装置

⑯ 特 願 昭62-211584

⑰ 出 願 昭62(1987)8月26日

⑱ 発 明 者 中 村 光 昭 京都府京都市中京区西ノ京桑原町1番地 株式会社島津製作所三条工場内

⑲ 出 願 人 株式会社島津製作所 京都府京都市中京区西ノ京桑原町1番地

⑳ 代 理 人 弁理士 中村 茂信

明 細 書

1. 発明の名称

クロマトグラフ用データ処理装置

2. 特許請求の範囲

(1) 試料分離装置からの分析データが、複数の検出器を通して少なくとも2チャンネルで取込まれるクロマトグラフ用データ処理装置において、

一方のチャンネルのピーク検出タイムから、対応する他方のチャンネルのピーク検出タイムの差値を算出する手段と、前記差値が所定範囲内か否か判別する手段と、この判別により、前記差値を時間ずれデータとして記憶する記憶手段と、前記各ピーク対応毎の時間ずれデータの平均値を算出する平均時間ずれ算出手段とを備え、この平均ずれ時間を補正データとするようにしたことを特徴とするクロマトグラフ用データ処理装置、

3. 発明の詳細な説明

(イ) 産業上の利用分野

この発明は、液体クロマトグラフ、ガスクロマトグラフ等のデータ処理装置に関する。特に液体

クロマトグラフによりGPC分析を行う場合に有用なデータ処理装置を提供する。

(ロ) 従来の技術

クロマトグラフでは、1回の分析で、より多くの定性情報を得るため、単一のカラムの出口に複数の検出器(異種の検出器、あるいは異なる波長光の吸収を測定する同種の検出器である吸光度検出器)を設置し、クロマトグラムを得ることが多い。そして、個々のクロマトグラムを解析した後、その結果を比較したり、複数のクロマトグラムの特定溶出時間のデータを演算して解析が行われる。この場合に、従来は複数の検出器の検出信号の時間的ずれを補正する手段をもっていない。

この問題点を、液体クロマトグラフのうち、GPC分析について詳述する。

GPC分析を行なう場合、UV検出器(紫外分光光度検出器)とRID検出器(示差屈折計検出器)の2個の検出器を直列に繋ぎ、試料分離装置からの分析データを、これら2個の検出器から2チャンネルで、つまり同時にデータ処理装置に入

力していた。この種のクロマトグラフ処理システムでは、試料の平均分子量や分子量分布を計算する場合、両チャンネルのリテンションタイムに必ずずれが生ずるため、双方のチャンネルで別々に計算された計算結果も大きくずれてしまう。そのため、両チャンネルの時間ずれを補正する必要があり、従来は、この時間補正値をオペレータが手計算で求め、入力していた。

(ハ) 発明が解決しようとする問題点

上記従来のクロマトグラフ用データ処理装置では、時間ずれを手計算し、入力操作をしなければならず、補正のための処理作業が非常に面倒、煩雑であるという問題があった。

この発明は、上記問題点を解消し、操作に手間取ることなく、2チャンネル間の時間ずれを自動計算し、自動補正をなし得るクロマトグラフ用データ処理装置を提供することを目的としている。

(ニ) 問題点を解決するための手段及び作用

この発明のクロマトグラフ用データ処理装置では、試料分離装置からの分析データが、複数の検

出器を通して少なくとも2チャンネルで取込まれるものにおいて、一方のチャンネルのピーク検出タイムから、対応する他方のチャンネルのピーク検出タイムの差値を算出する手段と、前記差値が所定範囲内か否かを判別する手段と、この判別により、前記差値を時間ずれデータとして記憶する記憶手段と、前記各ピーク対応毎の時間ずれデータの平均値を算出する平均時間ずれ算出手段とを備え、この平均ずれ時間を補正データとするようにしている。

本発明において、複数の検出器とは、液体クロマトグラフの場合の、UV検出器とRID検出器、異なる波長に設定されたUV検出器、電気伝導度検出器とUV検出器、UV検出器とけい光光度検出器等を含み、ガスクロマトグラフの場合の、熱伝導度検出器と水素炎イオン化検出器、熱伝導検出器と電子捕獲検出器等、各々公知の2以上の検出器を包含する。

このクロマトグラフ用データ処理装置では、試料分離装置からの分析データが、それぞれUV検

出器とRID検出器から同時に入力される。しかしRID検出器から入力されるデータは、UV検出器とRID検出器を通して得られるものであるから、UV検出器より入力されるものに対し、時間的遅れを持つ。各チャンネルの対応するピークのリテンションタイムの差値が算出され、この差値が所定範囲内であれば、時間ずれデータとし、各ピーク毎の時間ずれデータを平均して、この平均時間ずれデータが補正データとされる。これら補正データ算出の一連の処理は、全て、プログラムにより自動処理されるので、オペレータの操作は不要となる。

(ホ) 実施例

以下、実施例により、この発明をさらに詳細に説明する。

第2図は、この発明が実施されるGPC分析処理システムのブロック図である。同図において、UV検出器2とRID検出器3が直列に接続され、UV検出器2には、試料分離装置1で高分子量から低分子量に向けて時間軸上に配列された試料デ

ータが入力されるようになっている。UV検出器2及びRID検出器3の各出力は、それぞれチャンネル1、チャンネル2としてGPCデータ処理装置4に取り込まれるようになっている。

今、実施例GPC分析処理システムにおいて、試料分離装置で標準試料を分析すると、例えばUV検出器2の出力、つまりチャンネル1の信号は、第3図(a)に示すようになり、RID検出器3の出力、つまりチャンネル2は、第3図(b)に示す信号波形となる。第3図(a)(b)より明らかなように、チャンネル1に対し、チャンネル2の出力は、一定の無駄時間(時間ずれ)を生ずる。このずれ時間発生要因の一つは、チャンネル1の信号が、さらに、RID検出器3を経て、チャンネル2の信号として導出されるためである。GPCデータ処理装置4は、この時間ずれを自動的に補正するために、両チャンネルのピーク毎に時間ずれを算出し、これらの時間ずれの平均を算出し、その平均時間ずれを補正値としている。

次に、GPCデータ処理装置4におけるチャン

ネル1とチャンネル2の時間ずれの算出処理方法を第1図のフロー図を参照して説明する。

動作開始で先ず初期決定として、 $i = 1$ 、 $P_1 = 1$ 、 $P_2 = 1$ とする(ステップST1)。ここで、 i は処理サイクル回数を示す変数、 P_1 は、チャンネル1のピーク番号、 P_2 はチャンネル2のピーク番号である。次に、 $RWRT(CH, P)$ をチャンネルCH側のP番目のピークのリテンションタイムとし、 $RWRT(2, P_2) - RWRT(1, P_1)$ 、つまり $RWRT(2, 1) - RWRT(1, 1)$ を演算し、結果を時間ずれデータ D_1 として記憶する(ステップST2)。続いて、 P_1 及び P_2 を+1し、 $P_1 = 2$ 、 $P_2 = 2$ とし(ステップST3)、ステップST4に移る。このステップでは、一般に、 $MAXPK(CH)$ をチャンネルCH側のピーク数として、“ $P_1 > MAXPK(1)$ か”の判定を行ない(ステップST4)、同様にステップST5で“ $P_2 > MAXPK(2)$ か”の判定を行なう(ステップST5)。 P_1 、 P_2 が、各チャンネルのピーク数を

D_1 の関係が成り立ち、この場合は変数 i を+1して、ステップST6で算出した D_1 を、データ D_i として記憶する(ステップST9)。そして、

$$D = \left\{ \sum_{i=1}^i D_i \right\} / i \text{ の演算、即ち、それまでの}$$

両チャンネル間の平均を算出し、ステップST4にリターンする。次に、例えばチャンネル1の第3番目のピーク番号に対応するチャンネル2のピーク信号が検出されない場合、チャンネル2の第3番目のピーク検出が、後、つまり低分子側になり、 $RWRT(2, 3) - RWRT(1, 3)$ の値 D_1 は大となる。従って、この場合には、ステップST7の判別は $D_1 > (1+k)D_i$ となり、ステップST11でチャンネル1の P_1 を+1して(ステップST11)、ステップST4にリターンする。そして、今度はステップST6で $D_1 = RWRT(2, 4) - RWRT(1, 3)$ の演算を行なう。これにより、 D_1 が $(1-k)D_i$ と $(1+k)D_i$ の範囲に入ると、 i をインクリメントし(ステップST8)、 D_1 を D_i とし、

越えるまでは、これらの判定がNOであり、次のステップST6に移る。このステップでは、ステップST2と同様、 $RWRT(2, P_2) - RWRT(1, P_1)$ 、つまり $RWRT(2, 2) - RWRT(1, 2)$ の演算を行ない、結果を時間ずれデータ D_1 とする。次に得られた D_1 について、“ $D_1 < (1-k)D_i$ か”、“ $(1-k)D_i < D_1 < (1+k)D_i$ か”あるいは、“ $D_1 > (1+k)D_i$ か”のいずれであるかを判定する(ステップST7)。ここで、 k は適宜定められる正の係数である。各チャンネルのピークは、必ずしも1:1に対応するものではなく、対応するタイミングに一方がピークを検出して、他方ではピークが検出されない場合がある。この場合ピークが検出されないチャンネルとは異なる他方のチャンネルのピーク番号もインクリメントとして、 D_1 を求める必要がある。そのため、ステップST7の判別を行なっている。チャンネル1とチャンネル2のピークが一定のタイミング関係にある場合は、 $(1-k)D_i < D_1 < (1+k)$

時間ずれデータの平均値 D を算出する(ステップST10)。

(へ) 発明の効果

この発明によれば、UV検出器より入力されるチャンネルデータと、UV検出器及びRID検出器を通して入力されるチャンネルデータの各対応するピーク間の時間ずれを算出し、それらの時間ずれの平均された平均ずれ時間を補正データとするものであるから、補正のための処理は、いずれも装置のプログラムにより自動的に実行されるものであり、従来装置のように、手計算で時間補正値を求め、データを入力するという煩わしさから解放される。

4. 図面の簡単な説明

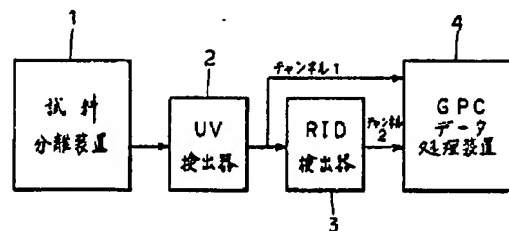
第1図は、この発明が実施されるGPC分析処理システムの時間ずれ算出の処理フローを示す図、第2図は、同GPC分析処理システムの概略ブロック図、第3図(a)(b)は、2チャンネルの入力波形の一例を示す波形タイムチャートである。

1: 試料分離装置、2: UV検出器、

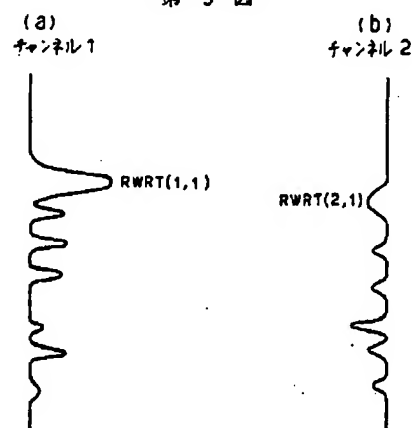
3: RID検出器, 4: GPCデータ処理装置,

第2図

特許出願人 株式会社島津製作所
代理人 弁理士 中村茂信



第3図



第1図

